

Investigación

Síntesis de agentes de acoplamiento-entrecruzamiento para PVC a partir de diaminas y cloruro cianúrico

Graciela Arias,^{1*} Alfredo Rosales,¹ Patricia Olympia Reyes² y María del Carmen Briones Sánchez¹

¹ Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, Saltillo, Coahuila, México.

Tel. (01844)4389830, Fax (01844)4389834, e-mail: chela@polimex.ciqa.mx;

² Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Coahuila, Ing. José Cárdenas V. s/n. Saltillo Coahuila, México.

Recibido el 13 de octubre del 2003; aceptado el 30 de abril del 2004

Abstract. The multisililated triazine of the current investigation was obtained from the reaction of 3-aminopropyltriethoxysilane with 3,5-dichlorotriazine derivatives previously synthesized from cyanuric chloride (2 eq) and 1,3-diaminopropane, 1,6-hexanediamine or 1,12-dodecanediamine (1 eq) respectively. The products were analyzed by Elemental Analysis, DSC, FT-IR and ¹H RMN.

Key words index: Synthesis, triazine derivatives, aminosilanes, coupling agents, crosslinking Agents, PVC Modification.

Resumen. En el presente trabajo se presenta la síntesis de triazinas tetrasustituidas con aminosilanos, las cuales fueron obtenidas a partir de la reacción de 3-aminopropiltetoxisilano con derivados de 3,5-diclorotriazinas previamente sintetizadas a partir de cloruro cianúrico (2 eq) y 1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina ó 1,12-dodecanodiamina (1 eq). Los productos fueron analizados por: Análisis Elemental, DSC, FT-IR, RMN ¹H

Palabras claves: Síntesis, derivados de triazina, aminosilanos, agentes de acoplamiento, agentes de entrecruzamiento, modificación de PVC.

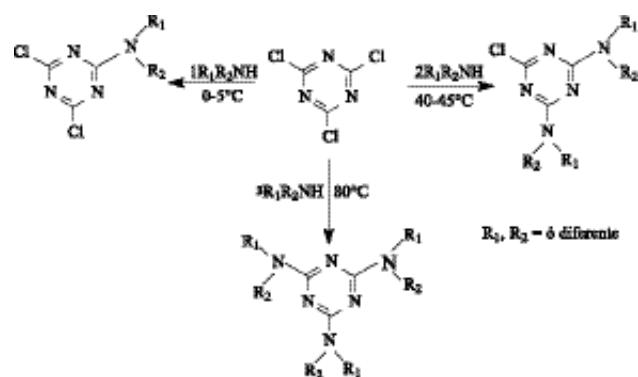
Introducción

Dentro de las diferentes opciones para modificar químicamente al PVC las aminotriazinas se han empleado como agentes de entrecruzamiento. Los derivados de triazina empleados para tal aplicación han sido sintetizados a partir de cloruro cianúrico aprovechando la diferencia en reactividad de los cloros en el anillo de la *s*-triazina, dicha diferencia depende de la naturaleza de los reactivos nucleofílicos y del número y naturaleza de los sustituyentes en el anillo, así como de la temperatura de la reacción. Manipulando las condiciones de reacción se pueden obtener derivados mono-, di-, o tri-sustituidos [1] tal como se muestra en el Esquema 1.

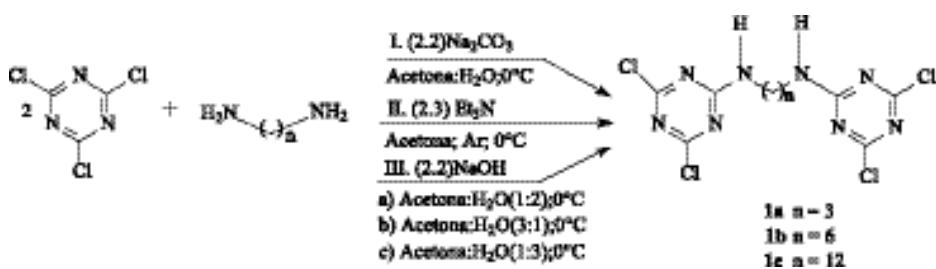
En principio, la condensación de aminodcloro-*s*-triazina con diaminas se ha empleado para sintetizar una variedad de polímeros lineales en los cuales la función amino forma parte

de la cadena principal del polímero. Anelli *et al.* [2] sintetizaron una serie de polioxapolialaza-triazinofanos triplemente puenteados por cadenas alquílicas poliheteroatómicas derivados de 2,4,6-tricloro-*s*-triazina. Posteriormente estos autores y colaboradores [3] describieron un procedimiento para la síntesis de triazinofanos doble y triplemente puenteados a partir de 2,4,6-tricloro-*s*-triazina. Wang y Fisher [4] publicaron la reacción de policondensación en dos fases, a partir de 2-alquilamino-4,6-dicloro-*s*-triazina y diversas diaminas, para preparar poli(amino-*s*-triazinas) lineales de alto peso molecular. Mikroyannidis [5] reporta la preparación de poli(dialquilfosfinil-*s*-triazina)s a partir de 2-dialcoxifosfinil-4,6-dicloro-*s*-triazinas con diaminas tales como etilendiamina, hexametilendiamina, obteniendo de esta manera una nueva clase de polímeros que contienen fósforo los cuales confieren un alto grado de resistencia al fuego. Braun *et al.* [6] prepararon polímeros a base de triazinas por la policondensación interfacial de 2,4-dicloro-*s*-triazinas 6-sustituidas con varias diaminas y observaron que es difícil caracterizar su estructura química debido a que presentan pobre solubilidad en solventes orgánicos. En estos estudios han observado hidrólisis del grupo clorotriazina terminal lo cual conduce a una terminación de cadena. Por otro lado, las triazinas también se han empleado como agentes de acoplamiento al contener en su estructura multisilanos [7]. Estas composiciones se han empleado como recubrimientos en fibras de vidrio y en adhesivos [8].

En este trabajo se estudia la síntesis de derivados de triazina sustituidos con diaminas, que funcionan como cadena puente entre dos unidades de triazina, y por aminosilanos en las demás posiciones del anillo. Se espera que los grupos alcoxilosilanos ayuden a mejorar la compatibilidad del PVC con car-



Esquema 1



Esquema 2

gas como fibra de vidrio. En la síntesis de este tipo de compuestos, se estudiaron las condiciones de reacción: solvente (acetona, acetona-agua), base (Na_2CO_3 , Et_3N , NaOH), cantidad de agua a 0 °C en la reacción de monosustitución de la *s*-triazina. Para obtener los derivados silitados, el producto puenteado (**1a**, **b** o **c**) con grupos diamino se hace reaccionar con 3-aminopropiltriexiloxilano para obtener la *s*-triazina tri-sustituida y se llevó a cabo en benceno a 90 °C en presencia de Et_3N . Los productos se caracterizaron por medio de análisis elemental, DSC, IR, RMN ^1H .

Resultados y discusión

Reacciones de monosustitución de cloruro cianúrico con diaminas

En el Esquema 2 se muestran las diferentes condiciones de reacción que se llevaron a cabo para la formación del derivado puenteado (**1a**, **b** o **c**) empleando diaminas de diferente longitud de cadena.

a) Efecto de la base en el rendimiento de la reacción

Para analizar el efecto de la base en el rendimiento de la reacción se compararon los rendimientos de los casos descritos en el Esquema 2, a las 4 h de reacción, Tabla 1. La reacción I para el caso de la 1,3-propanodiamina al emplear Na_2CO_3 acuoso y acetona a 0 °C, se obtuvo el producto puenteado (**1a**) en un rendimiento del 49%. Al cambiar la base por Et_3N (Reacción II) en acetona anhidra a 0 °C se obtuvo el derivado puenteado en un rendimiento del 10%. En la reacción III se analizó el empleo de NaOH en acetona /agua y se obtuvo un 67% de rendimiento, el cual es el mejor resultado de los casos estudiados, por lo que se decidió escoger como base el hidróxido de sodio para analizar el efecto del contenido de agua en el rendimiento de esta reacción.

b) Efecto de la cantidad de agua en el medio de reacción

En la Tabla 2 se muestra la relación de solvente (acetona: agua) así como los rendimientos obtenidos del producto de mono-sustitución del cloruro cianúrico al variar la cantidad de agua, donde se observa que disminuye el rendimiento del pro-

ducto puenteado al aumentar la proporción de agua en el medio de reacción, esto debido a que se favorece la hidrólisis del cloruro remanente en el anillo de la triazina, así como del cloruro cianúrico para producir ácido cianúrico, lo cual es evidenciado por la señal observada en 1710 cm⁻¹. Cuando se disminuye la cantidad de agua (acetona: agua, 3:1), el rendimiento es mas bajo que cuando se usa una relación 1:2, probablemente porque al ser menor el volumen del medio donde se favorece la neutralización del cloruro de hidrógeno que se genera, dicha neutralización no se lleva a cabo con la misma eficiencia, propiciándose que el ácido quede disponible para formar el clorhidrato de la diamina, el cual no interviene en la sustitución sobre el cloruro cianúrico. Empleando una relación de acetona:agua de 1:2, luego de 52 h de reacción a 0 °C, en presencia de NaOH se puede obtener un 90 % de rendimiento del producto (**1a**), lo cual indica que empleando esta proporción de agua, aún a tiempos prolongados de reacción, no hay un alto grado de hidrólisis y oxidación de los cloruros remanentes en el anillo de la triazina. De estos resultados se deduce que se requiere de un medio acuoso para que se lleve a cabo la neutra-

Tabla 1. Condiciones de reacción entre la 1,3-propanodiamina y cloruro cianúrico, al emplear Na_2CO_3 , NaOH ó Et_3N .

Relación de solvente acetona:Agua	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	Base
1:1	4	49	Na_2CO_3
1 : 2	4	67	NaOH
1:0	4	10	Et_3N

Tabla 2. Condiciones de reacción entre la 1,3 propanodiamina y cloruro cianúrico al emplear NaOH y variación en la relación de solvente Acetona:Agua.

Relación de solvente acetona:agua	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	Base
3 : 1	10	28	NaOH
1 : 2	4	67	NaOH
1 : 2	52	90	NaOH
1 : 3	10	47	NaOH

lización del cloruro de hidrógeno por parte del NaOH, pero la cantidad de agua no debe ser excesiva para evitar la hidrólisis de los cloruros en el anillo de la triazina, pero debe ser suficiente para permitir la interacción entre el cloruro de hidrógeno y NaOH y evitar la formación de clorhidratos de amonio.

Al evaluar la 1,6-hexanodiamina, empleando hidróxido de sodio y una relación de acetona:agua de 1:2, se obtiene un rendimiento del 66% luego de 21 h de reacción; sin embargo, al prolongar el tiempo de reacción hasta 64 h, el rendimiento disminuye (50%) debido a que se presenta la oxidación de los cloruros remanentes en el anillo de la triazina (Tabla 3), lo cual indica que aún controlando la cantidad de agua, los tiempos prolongados de reacción propician la hidrólisis de los cloruros en el producto.

Las mismas condiciones de reacción fueron evaluadas empleando 1,12-dodecendiamina y los rendimientos fueron aún menores que en el caso de la 1,6-hexanodiamina observándose también que el rendimiento disminuye cuando se prolonga el tiempo de reacción.

Al comparar los resultados obtenidos con las tres diferentes diaminas al mismo tiempo de reacción (60 h), se observa que al incrementar la longitud de la cadena (3C, 6C, 12C) se obtiene menor rendimiento del producto puenteado (**1a**, **b** o **c**) (90, 50 y 33 %, respectivamente). Probablemente debido a que al aumentar el tamaño de la cadena, la solubilidad del producto correspondiente disminuye, propiciándose un medio cada vez más heterogéneo al aumentarse el tamaño de cadena de la diamina.

Al determinar el punto de fusión de los productos antes mencionados, mediante calorimetría diferencial (DSC), Fig. 1, se observó que al incrementar la longitud de la cadena, el punto de fusión es menor, esto puede deberse a que cuando la cadena es más corta los puentes de hidrógeno entre los diferentes grupos amino son más fácilmente formados que cuando los grupos amino están más alejados entre sí. Debido a la insolubilidad de los productos no fue posible obtener sus correspondientes espectros de RMN, por lo que las estructuras fueron deducidas a partir de análisis elemental. Tabla 4.

Preparación de aminosilano derivado *N,N'*-[bis-(4,6-diclorotriazin)] alquilendiaminas

Las condiciones de reacción empleadas para formar los derivados sililados de los productos puenteados (**1 a-c**) y obtener los derivados sililados (**2 a-c**) Esquema 3, fueron 90 °C, en benceno, en presencia de trietilamina. En este caso el seguimiento de la reacción se hizo por medio de CG-Masas, observando la desaparición de 3-aminopropiltetrioxsilano. En la Tabla 5, se muestran los rendimientos obtenidos en la tercera sustitución con 3-aminopropiltetrioxsilano. La presencia del grupo etoxisilano hizo soluble los productos obtenidos por lo que cada uno de ellos fue analizado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Tabla 3. Condiciones de reacción entre la 1,6- ó 1,12-alquilendiaminas y cloruro cianúrico

Amina	Relación de Solvente Acetona : Agua	Tiempo de Reacción (H)	% de Rdto.
1,6-hexanodiamina	1:2	21	66.5
	"	64	50
1,12-dodecendiamina	1:2	52	43.5
	"	68	33.81

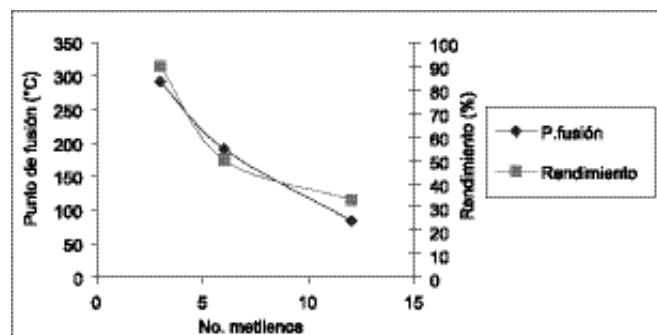
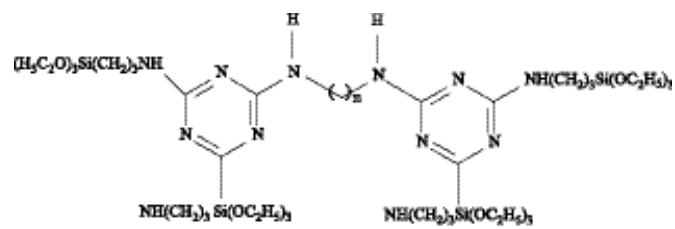


Fig. 1. Puntos de fusión obtenidos por DSC de N,N'-[bis-(4,6-diclorotriazin)]alquilendiaminas.



2a n=3 ; 2b n=6; 2c n=12

Esquema 3

miento de la reacción se hizo por medio de CG-Masas, observando la desaparición de 3-aminopropiltetrioxsilano. En la Tabla 5, se muestran los rendimientos obtenidos en la tercera sustitución con 3-aminopropiltetrioxsilano. La presencia del grupo etoxisilano hizo soluble los productos obtenidos por lo que cada uno de ellos fue analizado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Tabla 4. Resultados de Análisis Elemental.

%	2, 2'-(propanometilendiamino) bis(4,6-dicloro)-s-triazina			2, 2'-(hexametilendiamino) bis(4,6-dicloro)-s-triazina		
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
C	29.2	28.99	34.96	35.01	43.56	48.87
H	2.16	2.48	3.39	3.59	5.24	6.45
N	30.28	29.56	27.19	26.74	22.58	21.99

Tabla 5. % de Rendimiento de productos de reacción entre *N,N'*-[bis-(4,6-diclorotriazin)]alquilendiaminas y 3-aminopropiltetoxisilano.

	Rendimiento (%)
2a	82.20
2b	97.47
2c	93.43

Conclusiones

De acuerdo con los resultados discutidos se puede decir que para la obtención de productos de monosustitución de cloruro cianúrico se requiere de un medio acuoso para que se lleve a cabo la neutralización del cloruro de hidrógeno de manera eficiente por alguna base, en este caso el NaOH. La cantidad de agua y el tiempo de reacción no deben ser excesivos, para evitar la hidrólisis de los cloruros en el anillo de la triazina, pero deben ser suficientes para permitir la interacción entre el cloruro de hidrógeno y NaOH y evitar la formación de clorhidratos de amonio. Tiempos prolongados de reacción (> 60 h) propician la hidrólisis de los cloruros remanentes en el anillo de la triazina.

Conforme se incrementa la longitud de la cadena puente de la alquilendiamina se disminuye el punto de fusión y los rendimientos de cada derivado.

En los antecedentes se menciona que la presencia de agua en el medio de reacción, no causa problemas, pero en nuestro caso se formaron derivados parcialmente oxidados, esto evitado por FT-IR por las bandas 1705 y 1741 cm^{-1} .

El producto sililado 2,2'-(propanometilendiamino)-bis[4,6(*N*-3-aminopropiltetoxisilil)]-s-triazina obtenido en esta investigación ha sido evaluado como agente de acoplamiento en formulaciones de PVC rígido reforzado con fibra de vidrio obteniendo un ligero mejoramiento en las propiedades mecánicas evaluadas comparado con formulaciones sin este compuesto [9].

Parte Experimental

Síntesis de *N,N'*-[bis-(3,5-diclorotriazin)]alquilendiaminas

Procedimiento general: Se mezclan 4 g de cloruro cianúrico (Aldrich, 99%) (0.021 mol) con 0.010 mol de diamina (Aldrich, 99%), utilizando como solvente una relación 2:1 de agua:acetona, en presencia de hidróxido de sodio (J. T. Baker, S. A. de C. V. 99%) (0.023 mol) a 0 °C. El progreso de la reacción se sigue por cromatografía en capa delgada, utilizando como eluente cloroformo:metanol (9:1). Despues se procede a hacer lavados con acetona, agua y éter etílico. Se filtra obteniendo un polvo de color blanco. Se caracteriza por FT-IR, DSC, Análisis Elemental.

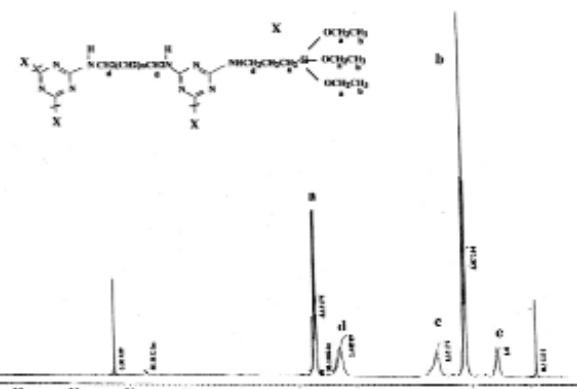


Fig. 2. Espectro de RMN ^1H del derivado 2a.

2, 2'-(propanometilendiamino) bis(4,6-dicloro)-s-triazina

Polvo de color blanco pf (DSC), 252.59 °C: IR(KBr) $\nu_{\text{máx}}$ 2820-2760, 1645-1615 y 1685-1520, 3335-3200, 720-666, 1250-1050, 830-600 cm^{-1} , Análisis Elemental, C 29.86%, H 2.51%, N 28.79%, calculado para $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_8\text{Cl}_4$, C 29.20%, H 2.16%, N 30.28%;

2, 2'-(hexametilendiamino) bis(4,6-dicloro)-s-triazina

Polvo de color blanco pf (DSC), 191.52 °C: IR (KBr) $\nu_{\text{máx}}$ 2820-2760, 1645-1615 y 1685-1520, 3335-3200, 720-666, 1250-1050, 830-600 cm^{-1} , Análisis Elemental, C 35.01%, H 3.59%, N 26.74%, calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{Cl}_4$ C 34.96%, H 3.39%, N 27.19%

2, 2'-(dodecametilendiamino) bis(4,6-dicloro)-s-triazina

Polvo de color blanco pf (DSC), 252.59 °C: IR (KBr) $\nu_{\text{máx}}$ 2820-2760, 1645-1615 y 1685-1520, 3335-3200, 720-666, 1250-1050, 830-600 cm^{-1} , Análisis Elemental, C 48.87%, H 6.45%, N 21.99%, calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{Cl}_4$, C 43.56%, H 5.24%, N 22.58%.

Síntesis de aminosilano derivado

N,N'-[bis-(4,6-diclorotriazin)]alquilendiaminas

El producto obtenido en la etapa anterior (0.01 mol) se hace reaccionar con 3-aminopropiltetoxisilano (Aldrich, 99%) (0.040 mol), utilizando como solvente benceno seco, en presencia de trietilamina (Aldrich, 99%, previamente destilada con CaSO_4) (0.044 mol). El progreso de la reacción se sigue por cromatografía de gases-masas hasta la desaparición del 3-aminopropiltetoxisilano. Se filtra y la parte soluble se evapora para obtener el producto, el cual se lava con cloroformo y se caracteriza por RMN ^1H . La figura 2 muestra el espectro de RMN ^1H del derivado 2a.

2,2'-(propanometilendiamino)

-bis[4,6(*N*-3-aminopropiltetoxisilil)]-s-triazina

Líquido viscoso 82.20 % Rdto.; RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 3.6(24H, c, OCH_2CH_3), 1.1(36 H, t, - OCH_2CH_3), 1.5-1.8 (10H, m, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$), 3.5-3.2

(12H, m, NHCH₂CH₂CH₂NH- y NHCH₂CH₂CH₂Si-), 0.7-0.5
(8H, m, NHCH₂CH₂CH₂Si-).

2,2'-(**hexametilendiamino**)-bis[4,6(N-3-aminopropiltetoxisilil)]-s-triazina.

Líquido viscoso 97.47% Rdto.; RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ: 3.6(24H, c, OCH₂CH₃), 1.1(36 H, t, -OCH₂CH₃), 1.5-1.8 (16H, m, NHCH₂(CH₂)₄CH₂NH-, NHCH₂CH₂CH₂Si-), 3.5-3.2 (12H, m, NHCH₂(CH₂)₄CH₂NH- y NHCH₂CH₂CH₂Si-), 0.7-0.5 (8H, m, NHCH₂CH₂CH₂Si-).

2,2'-(**dodecametilendiamino**)-bis[4,6(N-3-aminopropiltetoxisilil)]-s-triazina

Líquido viscoso 93.43% Rdto.; RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ: 3.6(24H, c, OCH₂CH₃), 1.1(36 H, t, -OCH₂CH₃), 1.5-1.8 (28H, m, NHCH₂(CH₂)₁₀CH₂NH-, NHCH₂CH₂CH₂Si-), 3.5-3.2 (12H, m, NHCH₂(CH₂)₁₀CH₂NH- y NHCH₂CH₂CH₂Si-), 0.7-0.5 (8H, m, NHCH₂CH₂CH₂Si-).

Referencias

1. Nango, M.; Gamson E. P.; Klotz I. M.; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, 1557-1563.
2. Anelli, P. L.; Montanari, F.; Quici, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 4, 194-195.
3. Anelli, P. L.; Montanari, F.; Quici S. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4197-4203.
4. Wang, D. W.; Fisher M. M. *J. Polym. Sci.: Polym. Ed.* **1983**, 21, 671-677.
5. Mikroyannidis, J. A. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1983**, 26, 583-593.
6. Braun, D.; Ghahary, R.; Ziser T. *Angew. Makromol. Chem.* **1995**, 233, 121-131.
7. Rahrig, D. B. U.S Patent 4,536,360 (**1985**).
8. Magistro, A. J., U. S. Patent. 4,874,858 (**1989**).
9. Arias, G. G.; Rosales, J. A.; Reyes R. P. O. *Revista de Plásticos Modernos*, **2004**, 87, 47-50.

Agradecimientos

Se agradece al CONACYT el apoyo económico brindado para el desarrollo del presente proyecto Clave 32624-U.